

1-8, 14-33

Ref. 2

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-214791

⑬ Int. Cl. 5

C 09 K 3/18  
D 06 M 15/277  
15/356

識別記号

104

庁内整理番号

7106-4H  
8521-4L

⑭ 公開 平成2年(1990)8月27日

8521-4L D 06 M 15/277  
8521-4L 15/21

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 撥水撥油剤

⑯ 特願 平1-33748

⑰ 出願 平1(1989)2月15日

⑱ 発明者 美細津 岩雄 埼玉県浦和市大久保領家583-6

⑲ 発明者 花田 和行 埼玉県北葛飾郡鶴宮町桜田3-7-2

⑳ 発明者 渋谷 昭彦 東京都葛飾区奥戸3-3-6

㉑ 発明者 栗山 勝美 埼玉県越谷市下間久里1135-1

㉒ 出願人 大日精化工業株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

㉓ 出願人 浮間合成株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

㉔ 代理人 弁理士 吉田 勝廣

## 明細書

## 1. 発明の名称

撥水撥油剤

## 2. 特許請求の範囲

(1) バーフルオロアルキル基を有するビニル単量体(I)、ポリオルガノシロキサン類を有するビニル単量体(II)及びイソシアネート基又はブロックドイソシアネート基を有するビニル単量体(III)を構成必須単位として含有する共重合体からなることを特徴とする撥水撥油剤。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、織維製品等に柔軟な風合を付与すると共に、洗濯及びドライクリーニング後の撥水撥油性能の耐久性に優れた新規な撥水撥油剤に関する。

## (従来の技術及びその問題点)

従来よりバーフルオロアルキル基を含有する(メタ)アクリレート(この語は本発明において

アクリレート及びメタクリレートの双方を含むする)の単独重合体又はこれらとアルキル(メタ)アクリレート、塩化ビニル、ブタジエン、無水マレイン酸、ステレン、メチルビニルケトン等の如き他の重合可能な化合物との共重合体よりなる撥水撥油剤は知られ且つ広く用いられている。

しかしながら、これらのバーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートを主体とした重合体からなる撥水撥油剤で織維製品を処理した場合、風合いが固くなってしまい、特に衣料用途等で大きな欠点となる場合がある。

又、これらのバーフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートを主体とした重合体からなる撥水撥油剤で処理された織維製品は、初期においては優れた撥水撥油性を示すが、洗濯及びドライクリーニング後の撥水撥油性能の低下が著しいという欠点がある。

又、この洗濯及びドライクリーニングに対する耐久性の向上を目的として、各種の架橋性の単量体を共重合させたり、メラミン化合物、ブロック

ドイソシアネート化合物等を処理液に添加混含し、撥水撥油処理加工する方法が提案されているが、効果の認められるものはいずれも風合いがはなはなだしく硬くなってしまい、極めて限られた用途にしか用いる事が出来ず、実用性に乏しい。

又、風合いを柔軟化させ為に、パーフルオロアルキル基含有重合体からなる撥水撥油剤と共に、シリコーン系柔軟剤が風合いの調整の為に用いられる場合があるが、シリコーン系柔軟剤の併用により柔軟化効果が認められる場合には、パーフルオロアルキル基含有重合体からなる撥水撥油剤の撥水撥油特性に不利な影響を与える事が一般的に知られている。

従って、本発明の目的は從来では困難であった柔軟性と、洗濯及びドライクリーニング後の撥水撥油性能の良好な耐久性とを兼備した撥水撥油剤を提供する事である。

#### (問題点を解決するための手段)

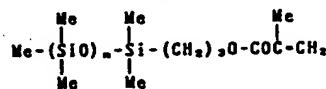
上記目的は以下の本発明によって達成される。

本発明におけるパーフルオロアルキル基を有するビニル単量体としては、從来、撥水撥油剤に使用されている公知のものでよく、例えば、



の様な  $\text{C}_4$  乃至  $\text{C}_{20}$  のパーフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートが好適物として挙げられる。

又、ポリオルガノシロキサン類を有するビニル単量体については、具体例として



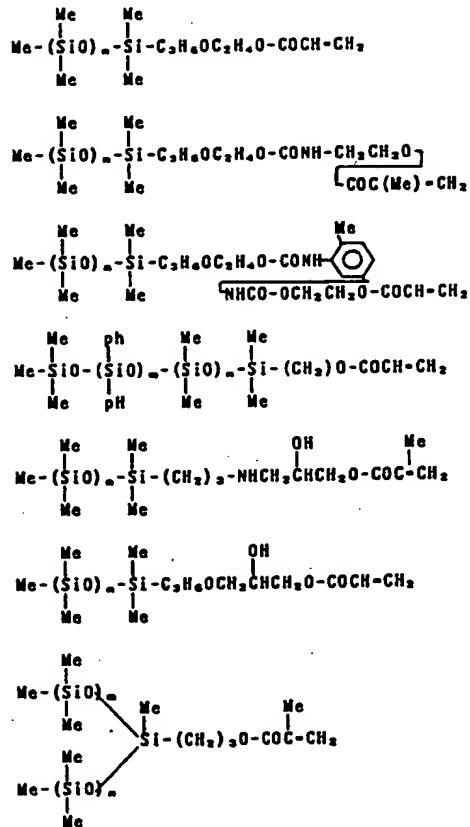
即ち、本発明は、パーフルオロアルキル基を有するビニル単量体(I)、ポリオルガノシロキサン類を有するビニル単量体(II)及びイソシアネート基又はブロックイソシアネート基を有するビニル単量体(IV)を構成必須単位として含有する共重合体からなることを特徴とする撥水撥油剤である。

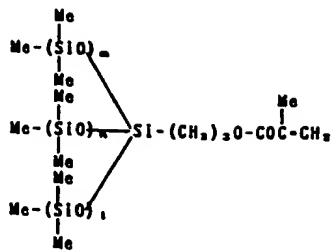
#### (作用)

パーフルオロアルキル基を有するビニル単量体、ポリオルガノシロキサン類を有するビニル単量体及びイソシアネート基又はブロックイソシアネート基を有するビニル単量体を構成必須単位として含有する共重合体を、撥水撥油剤の必須成分とすることにより、從来では困難であった柔軟性と洗濯及びドライクリーニング後の撥水撥油性能の良好な耐久性を兼備した撥水撥油剤が提供される。

#### (好みしい実施態様)

次に好みしい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく述べる。





(Me及びpHは夫々メチル基、フェニル基を表わし、n、m及びlは夫々1乃至400の数値を表す)の如き、ポリオルガノシロキサン類の分子量100乃至100,000の(メタ)アクリレートが好適物として挙げられる。

又、イソシアネート基を有するビニル単量体としては、具体例として

$\text{H}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO-NCO}$  (メタクリルイソシアネート)  
 $\text{H}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO-O-CH}_2\text{CH}_2\text{NCO}$  (2-イソシアネートエチルメタクリリイソシアネート)

$\text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$   
  
 $\text{C}(\text{CH}_3)\text{NCO}$  (m-イソプロペニル- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート)

等が挙げられる他に、

2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、  
 2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、  
 クリセロールモノ(メタ)アクリレート、  
 1,6-ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート、  
 ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、  
 トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、  
 ベンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、  
 ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、  
 ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、  
 ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、  
 ヒープチルアミノエチル(メタ)アクリレート、  
 ポリエチレングリコールポリプロピレングリコ-

ルモノ(メタ)アクリレート等

の活性水素含有(メタ)アクリレートと有機イソシアネートを末端イソシアネートとなる様反応させた化合物が挙げられる。

有機ポリイソシアネートとしては、

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、  
 4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、

イソホロンジイソシアネート、

キシリレンジイソシアネート、

トリレンジイソシアネート、

フェニレンジイソシアネート、

ヘキサメチレンジイソシアネート、

1,5-ナフチレンジイソシアネート、

コロネートL(日本ポリウレタン社製)、

コロネートHL(日本ポリウレタン社製)、

コロネートEH(日本ポリウレタン社製)、

デュラネート24A-100(旭化成工業社製)、  
 タケネート110N(武田薬品工業社製)等

が挙げられる。

又、ブロックドイソシアネート基を有するビニル単量体は、イソシアネートを有するビニル単量体にブロック剤を付加させて得られ、ブロック剤としては、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、イソプロパノール、ヒーブタノール、ホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサンオキシム、アセトフェノンオキシム、アセトキシム、ベンゾフェノンオキシム、エチルグリオキシム、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチラクタム、フェノール、ローメチルフェノール、 $p$ -ニトロフェノール、 $p$ -ナフトール、 $p$ -エチルフェノール、クレゾール、ギシレノール、 $N$ -メチルアセトアミド、酢酸アミド、アクリルアミド、フタルイミド、イミダゾール、マレイン酸イミド、重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリ等が挙げられる。好ましい例としてはオキシム、ラクタム、フェノール類等の解離温度が

50乃至180℃の化合物である。

又、ブロックドイソシアネート基を有するビニル単量体については、ブロック剤と有機ポリイソシアネートを付加させた後、活性水素を含有するビニル 単量体に付加させてもよい。

本発明では他の共重合可能なビニル単量体も使用する事が出来る。

例えば、前記、活性水素含有(メタ)アクリレートに加えて、エチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、ステレン、ハロゲン化ビニリデン、アクリロニトリル、 $\alpha$ -メチルステレン、 $\beta$ -メチルステレン、(メタ)アクリル酸とそのアルキルエステル、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ビニルアルキルエーテル、ビニルアルキルケトン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、無水マレイン酸、イタコン酸、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられ

ト基又はブロックドイソシアネート基を有するビニル単量体2乃至300重量部、好ましくは10乃至200重量部の範囲で共重合して得られる。又、他の共重合可能なビニル単量体も性能に影響しない範囲で共重合し得る。

本発明の撥水撥油剤には、他の帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、防シワ剤、染料安定剤等を併用し得る。使用に当っては、適宜有機溶剤や水で稀釈し使用すればよい。

本発明の撥水撥油剤を用いて織維織物等を処理するに際しては含浸、スプレー、グラビアコティング等の方法が使用でき、塗布後、乾燥熱処理すればよい。

ブロックドイソシアネート基を有するビニル単量体を共重合した撥水撥油剤の場合は、予備乾燥後、ブロックドイソシアネート基の解離温度以上で30秒間乃至3分間キュアリングする。

本発明の撥水撥油剤の処理対象物としては、種々のものが挙げられ、織維織物、紙、皮革、毛皮、ガラス、金属、各種プラスチックフィルム等

る。

本発明の撥水撥油剤に使用する共重合体を得るには公知の方法が用いられる。即ち、塊状重合、溶液重合、懸滴重合、乳化重合、放射線重合、光重合等各種の重合方式を用いる事が出来る。好ましくは重合開始剤存在下、溶液重合又は乳化重合で行なわれる。又、乳化重合の場合は、安定化のためにブロックドイソシアネート基の形で使用する必要がある。

溶剤としては、ケトン類、エスチル類、エーテル類、アルコール類、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン系溶剤等のいずれも使用できる。

又、重合開始剤としては各種アゾ化合物、過酸化物等が例示される。

本発明の撥水撥油剤で使用する共重合体は、上記のバーフルオロアルキル基を有するビニル単量体100重量部に対し、ポリオルガノシロキサン類を有するビニル単量体5乃至200重量部、好ましくは20乃至100重量部及びイソシアネー

ト基又はブロックドイソシアネート基を有するビニル単量体2乃至300重量部、好ましくは10乃至200重量部の範囲で共重合して得られる。

上記織維織物としては、綿、麻、羊毛、絹等の天然織維；ポリエステル、ナイロン、ビニロン、アクリル、ポリ塩化ビニル等の合成織維；レーヨン、アセテート等の半合成織維等が挙げられ、これらの混合織維素材にも用いられる。

又、優れた柔軟性と洗濯及びドライクリーニングに対する優れた撥水撥油性能の耐久性の点から、コート、作業衣、スポーツウェア、カジュアルウェア、マウンテンパーカー、ヨットパーカー等の衣料用ウェア、カーペット、カーテン、応接セット、自動車内装シート等のインテリア用品等に有用であり、防汚性を主体とした用途にも有用である。

#### (効 果)

前述の如く、従来のバーフルオロアルキル基を有する撥水撥油剤で処理した織維製品は風合いが硬くなり、又、柔軟化の為、柔軟剤を併用した場合、撥水撥油性能に悪影響を与える。

これに対して、本発明の撥水撥油剤は、バーフ

ルオアルキルセグメントとポリオルガノシロキサンセグメントとイソシアネート基又はブロックドイソシアネートセグメントが同一分子上にある為、架橋及び配向がとりやすく、柔軟で、洗濯及びドライクリーニング後の耐久性能に優れた被膜が得られる。

又、乾燥熱処理後、イソシアネート基によって架橋構造を形成したポリオルガノシロキサンセグメント部分が、シリコーンのシルキーライクな風合いと共に、ウレタン弾発的な良好で柔軟な風合いをもたらし、イソシアネートによって架橋及び配向したパーカルオアルキルセグメントが洗濯及びドライクリーニングに対する耐久性のある撥水撥油性能を示す。

又、架橋構造を形成したポリオルガノシロキサンセグメントが洗濯及びドライクリーニング時ににおける摩耗による被膜の損傷を防止している効果と相まって、超耐久性の撥水撥油性能を示す。

しかし、風合いの柔軟性と撥水撥油性能の耐久性が両立し得ており、いずれも必須成分を欠い

ても本発明の作用は得られないものである。

#### (実施例)

次に実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、文中、部又は%とあるには特に断りの無い限りいずれも重量基準である。

又、実施例及び比較例において示される撥水性及び撥油性については次の方法で測定した。

即ち、撥水性については、JIS L-1092のスプレー法による撥水性No.(下表第1表)で表わし、撥油性については、下記第2表に示されたAATCC-118-1966の試験溶液を試料布の上、2ヶ所に散滴(約4mm)置き、30秒後に布はくへの浸透及び吸収のない最高のナンバーをもって、その撥油度とした。

(以下余白)

第1表

撥水性No.	状態
100	表面に付着湿潤のないもの
90	表面に僅かに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的な湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏両面が完全に湿潤を示すもの

第2表

撥油性No.	試験溶液	表面張力 (dyne/cm, 25°C)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.0
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-アトロデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3

2 ヘキサデカン (35)  
Nujol(65) 混合溶液 29.6

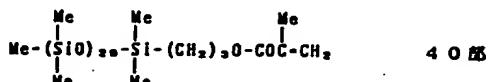
1 Nujol 31.2

0 1に及ばないもの

又、洗濯については、JIS-L-0217-103の風乾仕上げ、洗濯及びドライクリーニングについては、JIS-L-1018-E-2の風乾仕上げに準じて行った。

#### 実施例1

C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>SO<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O-COCH=CH<sub>2</sub> 100部



2-イソシアネートエチルメタクリレート

40部

メチルエチルケトン 360部

1,1,1-トリクロロエタン 360部

アゾビスイソブチロニトリル 1.8部

を仕込み、空素ガス気流下70°Cで10時間共重合反応を行い、固形分20%の淡黄色透明液を得

## 295 3 表

た。

次にこの共重合体溶液を1.1.1-トリクロロエタンで固型分0.5%となる様に析出した。これに綿ブロード布を浸漬し、マングルで絞った後、80°Cで2分間乾燥し、更に160°Cで2分間熱処理した。

この布の風合い、洗濯及びドライクリーニング各10回前後の撥水撥油性を第3表に示した。

尚、比較の為に比較例1として実施例1のポリオルガノシロキサン類を有するメタクリレートをブチルメタクリレートに代え、他は実施例1と同様に行なった結果と共に、比較例2として実施例1の2-イソシアネート-エチルメタクリレートをブチルメタクリレートに代え、他は実施例1と同様に行なった結果を併記した。

(以下余白)

	実施例1	比較例1	比較例2
風合い	5	1	3
初期撥水性	100	100	100
初期撥油性	8	6	6
洗濯10回 後撥水性	90-100	0-50	0
洗濯10回 後撥油性	5-6	3	1
DC 10回 後撥水性	100	50	0-50
DC 10回 後撥油性	5-6	3	1

風合いについては触感にて判定した。

DC = ドライクリーニング。

判定基準

5 - 原布の風合いよりやや柔らかい物。

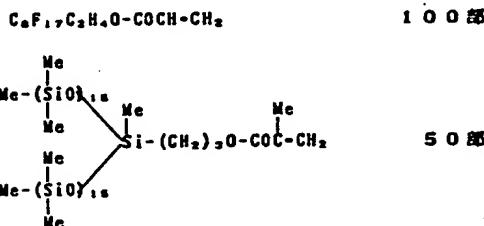
4 - 原布の風合いとほぼ同等の物。

3 - 原布の風合いより少し硬い物。

2 - 原布の風合いより明らかに硬い物。

1 - 原布の風合いより非常に硬い物。

実施例2



2-イソシアネートエチルメタクリレート/メチルエチルケトオキシム付加体

(各1/1のモル比) 50部

メチルエチルケトン 400部

1.1.1-トリクロロエタン 400部

アゾビスイソブチロニトリル 2部

を仕込み、実施例1と同様に反応を行ない固型分20%の淡黄色透明液を得た。

次にこの共重合体溶液を1.1.1-トリクロロエタンで固型分0.5%となる様に析出し、これにナイロンタフタを浸漬し、マングルで絞った後、80°Cで2分間乾燥し、更に160°Cで2分

間熱処理した。

この布の風合い、洗濯及びドライクリーニング各10回前後の撥水撥油性を第4表に示した。

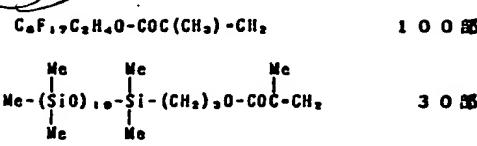
尚、比較の為、比較例3として実施例2のポリオルガノシロキサン類を有するメタクリレートをステレンに代え、他は実施例2と同様に行なった結果と共に、比較例4として実施例2の2-イソシアネートエチルメタクリレート/メチルエチルケトオキシム付加体をステレンに代え、他は実施例2と同様に行なった結果を併記した。

(以下余白)

## 第4表

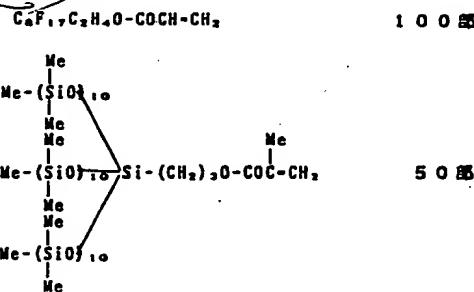
	実施例2	比較例3	比較例4
風合い	5	1	2
初期撥水性	100	100	100
初期撥油性	6	6	6
洗濯10回 後撥水性	90-100	50	0
洗濯10回 後撥油性	6	3	1
DC10回 後撥水性	100	50	0-50
DC10回 後撥油性	6	3	2

## 実施例3

2-ヒドロキシエチルアクリレート／トリレンジイソシアネート／アセトキシム付加体

(各1/1/1 モル比) 30部

## 実施例4

メタクリロイルイソシアネート／アセトキシム付加体 (各1/1 モル比) 50部

アセトン 100部

ノニオン系乳化剤 4部

ジメチルオクタデシルアミン酢酸塩 4部

アゾビスイソブチルアミジン2塩酸塩 0.9部

脱イオン水 732部

を仕込み、実施例3と同様に反応し、固型分20%のラテックスを得た。次に実施例3と同様に試験し、結果を第5表に示した。

アセトン 100部

ノニオン系乳化剤 3部

ジメチルオクタデシルアミン酢酸塩 3部

アゾビスイソブチルアミジン2塩酸塩 0.8部

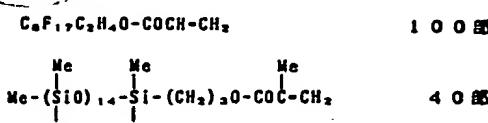
脱イオン水 565部

を仕込み、窒素ガス気流下65℃で15時間共重合反応を行い、固型分20%のラテックスを得た。次にこのラテックスを水で固型分0.5%となる様相続した。

これにポリエステル／綿(85/15)の複紡布を浸漬し、マングルで絞った後、110℃で2分間乾燥し、更に160℃で2分間熱処理した。この布の風合い、洗濯及びドライクリーニング各10回前後の撥水撥油性を第5表に示した。

(以下余白)

## 実施例5

2-ヒドロキシプロピルアクリレート／4.4ジシクロヘキシリメタンジイソシアネート／メチルエチルケトオキシム付加体

(各1/1/1 モル比) 40部

アセトン 100部

ノニオン系乳化剤 3.5部

オクタデシルアミン酢酸塩 3.5部

アゾビスイソブチルアミジン2塩酸塩 0.1部

脱イオン水 648部

を仕込み、実施例3と同様に反応し固型分20%のラテックスを得た。次に実施例3と同様に試験し、結果を第5表に示した。

## 比較例5

市販のフッ素系ポリアクリレートエマルジョン

型縮水縮油剤（固形分20%）を実施例3と同様  
に試験し結果を第5表に示した。

第5表

	3	実 施 例 4	5	比 較 例 5
<u>風合い</u>	5	5	5	2
<u>初期撥水性</u>	100	100	100	100
<u>初期撥油性</u>	6	6	6	6
<u>洗濯10回後撥水性</u>	90-100	90-100	90	0
<u>洗濯10回後撥油性</u>	6	6	6	2
<u>D C 10回後撥水性</u>	100	100	90-100	0-50
<u>D C 10回後撥油性</u>	6	6	6	2

特許出願人 大日精化工業株式会社

(他1名)

代理人 弁理士 吉田勝 吉田勝